
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 2004/2005

Oktober 2004

KAA 503 – Spektroskopi Molekul

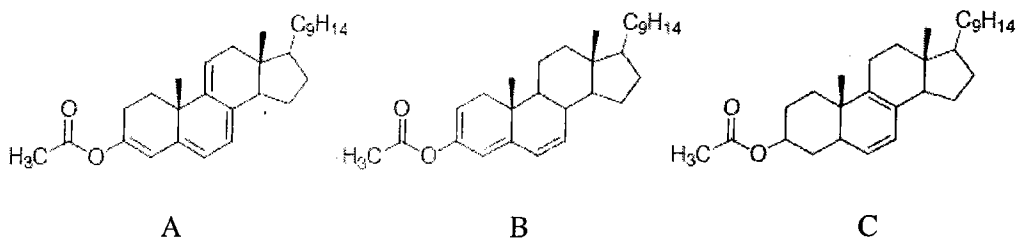
Masa : 3 jam

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi TUJUH muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab LIMA soalan.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

1. (a) Dengan bantuan gambarajah skema berlabel, jelaskan prinsip spektrofotometer ultralembayung-ternampakkan bim dubel.
- (5 markah)
- (b) Jelaskan mengapa puncak yang diperhatikan dalam spektrum ultralembayung-ternampakkan merupakan lebar dan bukan tajam.
- (5 markah)
- (c) Gunakan peraturan Woodward (Jadual 1) untuk meramalkan λ_{\max} bagi tiga steroid berbeza (A – C) yang ditunjukkan di bawah. Jelaskan kaedah perkiraan yang digunakan dan hubungkaitkan nilai yang dikira dengan struktur sebatian itu.



Jadual 1: Nilai λ untuk berbagai komponen bila menggunakan peraturan Woodward bagi penyerapan diena.

Komponen	λ (nm)
Diena asiklik	217
Diena heteroannular	214
Diena homoannular	253
Ikatan dubel melanjutkan kekonjugatan	30
Kumpulan alkil atau residu gelang	5
Ikatan dubel eksosiklik	5
O (asil)	0
O (alkil)	6
S (alkil)	30
Cl, Br	5
N (alkil) ₂	60

(10 markah)

2. (a) Walau pun di dalam alat inframerah penyebaran suatu julat frekuensi sempit, secara unggulnya, sinaran monokrom, sampai ke pengesan pada suatu masa, akan tetapi di dalam spektrometer FTIR, suatu jalur lebar frekuensi inframerah sampai ke pengesan semua sekali. Dengan memberi gambarajah skema untuk kedua dua jenis alat, bincangkan prinsip dan operasi bagi monokromator di dalam alat penyebaran dan interferometer Michelson di dalam alat FTIR.

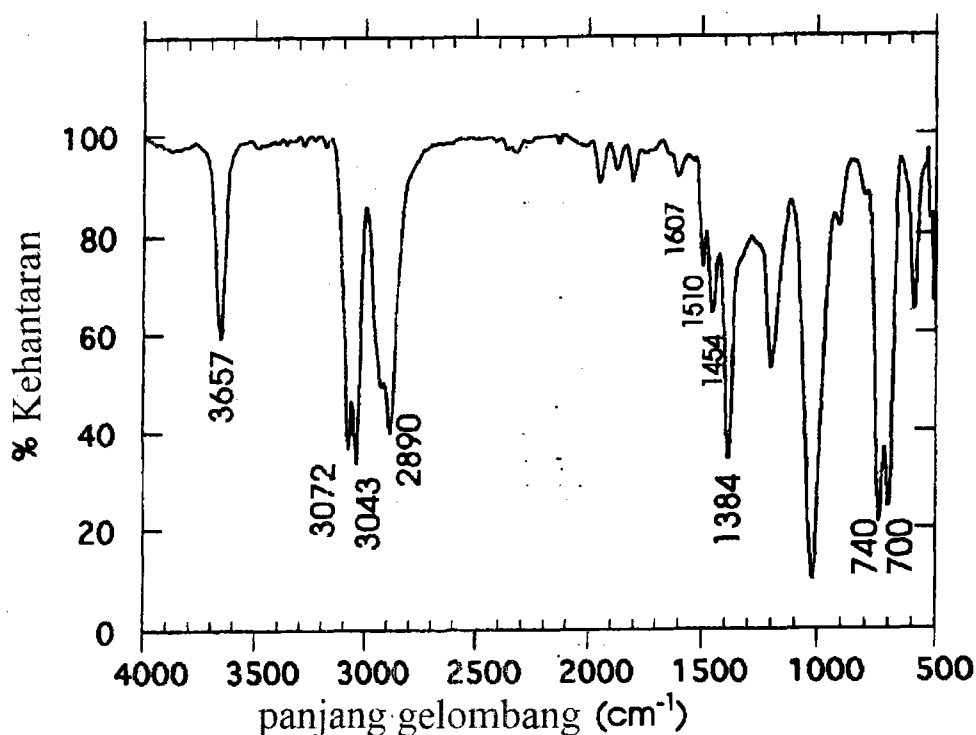
(10 markah)

- (b) Spektrum FTIR yang ditunjukkan di bawah dipunyai oleh satu daripada sebatian berikut:

- A. PhCH_2OH
- B. PhCH_2NH_2
- C. PhCH_2CHO

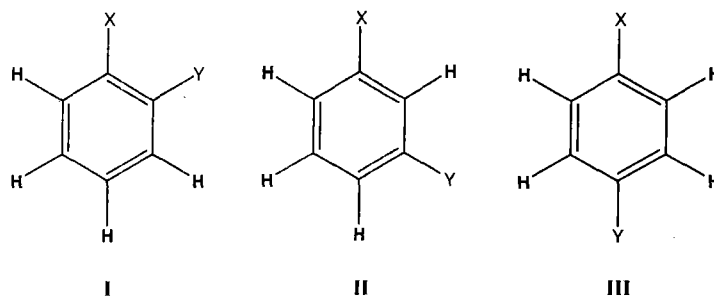
Kenalpastikan sebatian yang mempunyai spektrum FTIR tersebut dan peruntukkan jalur IR bagi sebatian tersebut.

(10 markah)



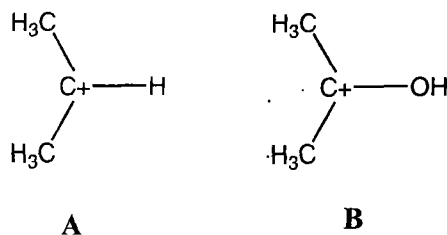
3. (a) Diberikan nisbah magnetogyrik (γ , $10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) berikut: ^1H , 267.52; ^{13}C , 67.28; ^{15}N , -27.13; ^{19}F , 251.82; ^{31}P , 108.39.
- (i) Tentukan Frekuensi Larmor, ν_L , bagi ^1H , ^{15}N dan ^{31}P apabila 'magnetic flux density', B_0 , adalah 14.09 T.
- (ii) Kirakan nilai maksimum NOE, η , yang mungkin bagi spektrum-spektrum $^1\text{H}\{-^{19}\text{F}\}$, $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ dan $^{15}\text{N}\{-^1\text{H}\}$.
- (6 markah)
- (b) Magnet dengan kekuatan medan apakah yang diperlukan dalam sesuatu instrumen untuk mengaji ^1H NMR pada (i) 300 MHz, dan (ii) 600 MHz? (Perhatian: γ bagi ^1H adalah $267.52 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- (3 markah)
- (c) Posisi anjakan kimia bagi resonans proton benzena (C_6H_6) adalah δ 7.27. Berapakah jaraknya (dalam unit 'hertz') daripada resonans TMS apabila sesuatu instrumen itu sedang beroperasi pada (i) 60 MHz, dan (ii) 400 MHz?
- (3 markah)
- (d) Selain daripada memperolehi peningkatan resolusi spektrum, nyatakan dan terangkan satu lagi kelebihan yang dapat diperolehi daripada spektrum ^1H NMR yang dirakamkan dengan menggunakan instrumen yang beroperasi pada 600 MHz berbanding dengan yang beroperasi pada 60 MHz.
- (4 markah)
- (e) Jelaskan kenapa sensitiviti spektroskopi NMR adalah secara relatifnya rendah berbanding dengan teknik-teknik spektroskopi penyerapan yang lain seperti IR dan UV.
- (4 markah)
4. (a) Satu daripada isomer-isomer kloronitropropana ($\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNO}_2$) mempunyai spektrum ^1H NMR yang mengandungi satu triplet pada δ 5.8, satu quintet pada lingkungan δ 2.3 dan satu lagi triplet pada δ 1.1. Isomer apakah ini?
- (5 markah)

- (b) Berapakah isyarat-isyarat karbon yang akan ditunjukkan oleh setiap struktur (**I**, **II** dan **III**) yang dipaparkan di bawah, sekiranya $X \neq Y$? Ulangkan analisis anda sekiranya $X = Y$.



(5 markah)

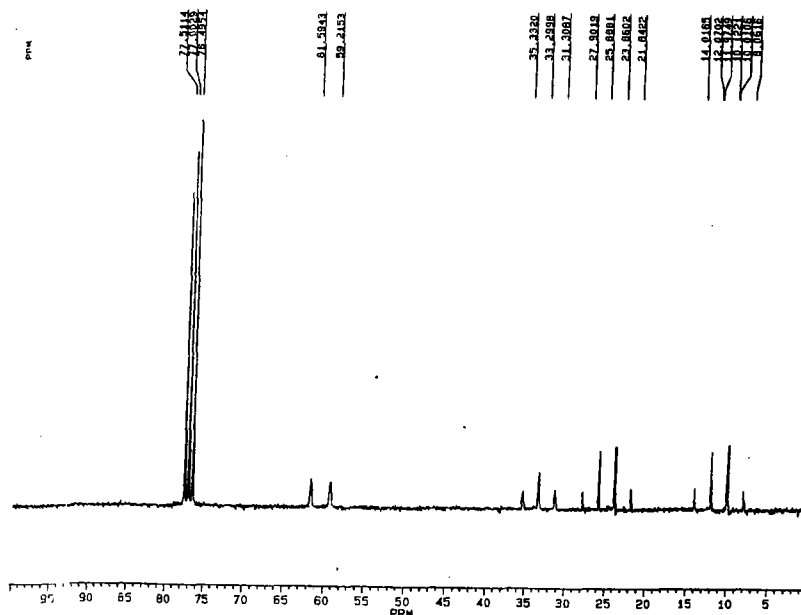
- (c) Satu daripada ion-ion karbenium (**A** dan **B**) yang ditunjukkan di bawah mempunyai isyarat ^{13}C pada δ 320.6 bagi karbonnya yang bercaj, manakala karbon bercaj bagi ion karbenium yang lagi satu itu mempunyai isyarat ^{13}C pada δ 250.3. Anjakan kimia yang manakah dipunyai oleh **A** dan yang manakah dipunyai oleh **B**? Jelaskan jawapan anda.



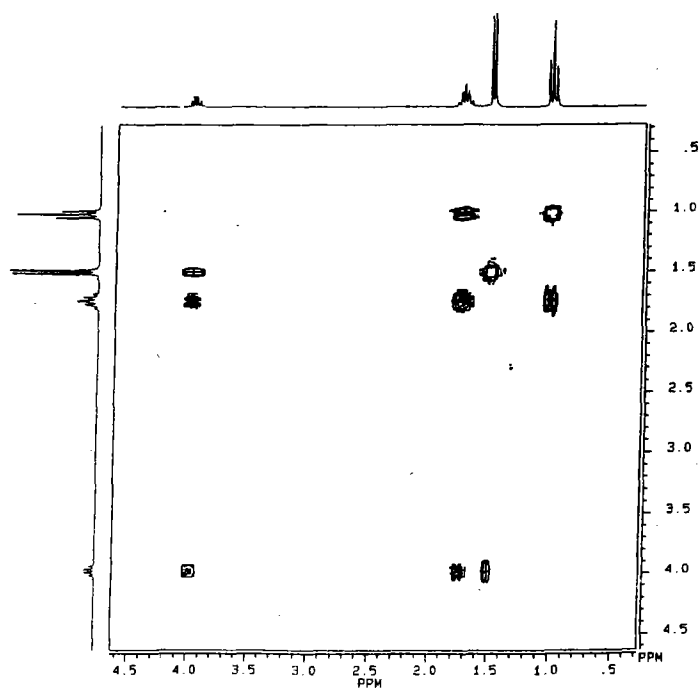
(5 markah)

- 6 -

- (d) Deduksikan struktur sebatian, C_4H_9Cl , yang mempunyai spektrum ^{13}C NMR (tanpa penyahgadingan proton) dan spektrum 2D COSY hidrogen seperti yang diberikan di bawah.



Spektrum 62.5 MHz ^{13}C NMR C_4H_9Cl , dirakam tanpa penyahgadingan proton



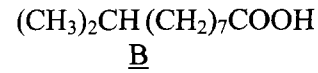
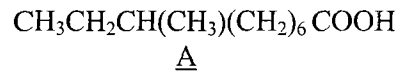
Spektrum 2D COSY hidrogen C_4H_9Cl

(5 markah)

...7/-

5. (a) Terangkan prinsip spektrometri jisim tandem. (5 markah)

- (b) Lakarkan spektra jisim tandem ion negatif bagi dua asid karboksilik isomerik berikut. Terangkan bagaimana dua asid ini boleh dibezakan.



(15 markah)

6. (a) Lakarkan spektrum jisim CH_2Br_2 . (5 markah)

- (b) Apakah resolusi yang diperlukan untuk membezakan ion-ion molekul $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CHO}$ dan $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$? (5 markah)

- (c) Terangkan prinsip 'Fast Atom Bombardment' sebagai teknik pengionan. (5 markah)

- (d) Jelaskan puncak-puncak berikut dalam spektrum jisim $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
 m/z 72, 57, 44, 43, 41, 39, 29, 15. (5 markah)

Isotop	Abundans Relatif (%)	Jisim (Da)
^1H	99.985	1.007825
^2H	0.015	2.0140
^{12}C	98.90	12.00000
^{13}C	1.10	13.003355
^{16}O	99.76	15.994915
^{17}O	0.04	16.999131
^{18}O	0.20	17.999160
^{79}Br	50.69	78.918336
^{81}Br	49.31	80.916289